



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 195 32 800 A 1

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 03 C 4/10**  
C 03 C 3/078  
C 03 C 3/087  
G 02 B 1/00  
A 61 L 2/10  
// C 03 C 3/089, 3/102,  
3/108

②1 Aktenzeichen: 195 32 800.0  
②2 Anmeldetag: 25. 8. 95  
④3 Offenlegungstag: 27. 2. 97

DE 195 32 800 A 1

⑦1 Anmelder:  
Watzke, Eckhart, Dipl.-Ing., 07749 Jena, DE

⑦2 Erfinder:  
gleich Anmelder

⑥4 UV-aktive Werkstoffe und ihre Verwendung

⑤7 Die Erfindung betrifft UV-aktive Werkstoffe zur Desinfektion von Mikroorganismen und Konservierung von Lebensmitteln oder zur gesundheitsfördernden bzw. therapeutischen selektiven UV-Bestrahlung.

Vorrangig betrifft die Erfindung die kostengünstige solare Aufbereitung von Trinkwasser in Ländern mit hoher Sonnenstrahlungsintensität.

Mit Hilfe einfacher solarer Trinkwasseraufbereitungsanlagen soll in Ländern der Dritten Welt eine drastische Abtötung pathogener Keime im Trinkwasser realisiert werden, so daß das Auftreten und Verbreiten bakteriell verursachter Seuchen - vor allem der Diarrhoeerkrankungen - weitgehend ausgeschlossen wird.

Die mikroorganismenabtötende Wirkung der kurzwelligen Sonnenstrahlung im Bereich 300-380/390 nm wird durch die gleichzeitige Ausnutzung der keimreduzierenden Wärmewirkung des Wassers als synergetischer Effekt genutzt. Die nach der Exposition erneut einsetzende Bakterienvermehrung wird durch die Eliminierung der das Bakterienwachstum reaktivierenden Wellenlängen > ca. 400 nm während der Exposition wirksam gehemmt, so daß die UV-aktiven Werkstoffe überraschenderweise nach der "Besonnung" eine bakterio statische Wirkung ausüben.

Es wurde weiterhin gefunden, daß sich zur Lösung der Aufgabe einfach zusammengesetzte und einfach zu erschmelzende Silikatgläser - vor allem Kalknatronsilikatgläser und Alkalisilikatgläser - eignen, die in gewünschter Weise mit z. B. NiO UV-durchlässig herzustellen sind.

Für die medizinischen oder kosmetischen ...

DE 195 32 800 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 01. 97 602 069/478

7/28

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft UV-aktive Werkstoffe mit vorrangig hoher Durchlässigkeit im UV-A / UV-B oder UV-A-Bereich und gegebenenfalls gleichzeitig geringer Durchlässigkeit im VIS Bereich, die zur Desinfektion von Mikroorganismen und Konservierung von Lebensmitteln, zur gesundheitsfördernden selektiven UV-Be-

strahlung oder für spezielle UV-Therapien verwendet werden.  
Insbesondere betrifft die Erfindung UV-aktive Werkstoffe zur solaren Aufbereitung von mit Mikroorganismen verunreinigten Wässern in Gebieten mit hoher Sonnenstrahlungsintensität. Die Werkstoffe sind solarisationsstabil, thermisch, mechanisch und chemisch beständig, temperaturwechselbeständig, kostengünstig herzustellen und leicht zu handhaben. Aus diesen Materialien hergestellte Behälter, Rohre oder Abdeckelemente werden vorrangig dazu verwendet, die bakteriologische Trinkwasserqualität durch Sonnenbestrahlung wesentlich zu verbessern und die nach der Bestrahlung erneut beginnende Bakterienvermehrung zu reduzieren.

Das Ziel der solaren Trinkwasserdesinfektion besteht in der Realisierung einer drastischen Keimabtötung im Trinkwasser, die das Auftreten und Verbreiten bakteriell verursachter Seuchen — vor allem der Diarrhoeerkrankungen weitgehendst ausschließt.

In vielen Ländern der Dritten Welt steht der Bevölkerung oft nur völlig unakzeptables Trinkwasser zur Verfügung, das mehr als z. B.  $10^3$  fäkal-coliforme Bakterien pro 100 ml enthält, so daß sich die sogenannten "waterborne diseases" leicht ausbreiten können.

Es würde einen großen Fortschritt darstellen, wenn z. B. die Zahl der fäkal-coliformen Bakterien von  $10^4$  um 3 bis 4 log Stufen durch die Solar-desinfektion reduziert wird.

Die Erfindung betrifft außerdem UV-aktive Werkstoffe, die in artifiziellen Strahlern zur Desinfektion von Mikroorganismen in Luft, Wasser oder anderen Medien eingesetzt werden können.

Es ist bekannt, daß in vielen ariden Entwicklungsländern als Krüge ausgebildete gläserne Trinkgefäße oder Plastikbehälter mit verunreinigtem Wasser um die Mittagszeit für einige Stunden der Sonnenstrahlung ausgesetzt werden, um einen bakteriziden Reinigungseffekt zu erzielen.

Anläßlich des Workshops zur "Solar Water Disinfection", der vom 15.—17. August 1988 vom Brace Research Institute in Montreal, Que. Canada, durchgeführt worden ist, wurde zu dieser einfachen Aufbereitungsmethode als wesentlich festgestellt:

Eine Vielzahl pathogener Bakterien wird in klarem Trinkwasser durch Sonnenstrahlung in gewissem Maße abgetötet bzw. inaktiviert, wenn bis zu ca. zwei Liter fassende Gefäße verwendet werden,

— die aus transparentem Material wie Plastik oder Glas bestehen,

— die für wenigstens 5 Stunden einer Sonnenstrahlungsintensität von minimal  $500 \text{ W/m}^2$  ausgesetzt werden.

Es wurde weiterhin ausgeführt, daß die UV-Strahlung der Sonne den wesentlichen Inaktivierungseffekt bewirkt und daß auch die sichtbare Strahlung einen gewissen Beitrag zur Inaktivierung leistet. Untersuchungen zur wellenlängenabhängigen Entkeimungswirkung der Sonnenstrahlung lagen jedoch nicht vor. Effektive bzw. reproduzierbare Abtötungsraten konnten nicht vorgestellt werden.

Im Ergebnis neuerer grundlagenorientierter Untersuchungen wird festgestellt, daß z. B. eine Abtötung des Indikatorbakteriums *E. coli* in Quarzrohren erreicht werden kann und daß der Abtötungseffekt vorrangig durch die kurzwellige Sonnenstrahlung im Bereich von 320/350—450 nm verursacht wird (Wegelin, M., u. a.: J. Water SRT-Aqua Vol.43, No.3, p. 154—169 1994).

Die angeführten Untersuchungsergebnisse zum Stand der Technik sind ungünstigerweise untereinander nicht vergleichbar, da die Experimente unter unterschiedlichen Bestrahlungsbedingungen z. B. hinsichtlich der Bestrahlungsdosis, der Wasservolumina, der Schichtdicken der bestrahlten Wässer und der verwendeten transmittiven Medien durchgeführt worden sind.

Nachteilig ist außerdem, daß die Wirkung der kurzwelligen Sonnenstrahlung  $< 320 \text{ nm}$  nicht untersucht worden ist oder daß Angaben zur UV-Durchlässigkeit der verwendeten Wasserbehälter fehlen.

Nachteiligerweise wurde bei Besonnungsexperimenten in Entwicklungsländern mit handelsüblichen transparenten Gefäßen gearbeitet, deren spektrale Lichttransmission nicht genügend bekannt bzw. sehr gering war.

Selbst durchgeführte Messungen der Transmission an gläsernen Wasserkrügen haben spektrale Transmissionsgrade von  $T_{300\text{nm}} = 0\%$ ,  $T_{300\text{nm}} \sim 3\%$ ,  $T_{350\text{nm}} \sim 40\%$  und  $T_{400\text{nm}} 55\%$  ergeben. Mit diesen z. B. in Ländern des Nahen Ostens als Gefäße zur "Trinkwasserbesonnung" verwendeten Krügen kann auf Grund der völlig unzureichenden UV-Durchlässigkeit nur ein sehr geringer solarer Aufbereitungseffekt erzielt werden. Nach der Sonnenbestrahlung können sich die Bakterien außerdem sofort wieder ungehindert vermehren, so daß schon nach kurzer Zeit der geringfügige Abtötungseffekt wieder kompensiert ist.

Die aus herkömmlichen transparenten Kunststoffen gefertigten Krüge, Flaschen oder ähnliche Behälter besitzen ebenfalls zu geringe UV-Durchlässigkeiten. Die Messungen der UV-Transmission an Plastikflaschen (1 Liter), die z. B. im Libanon zur "Trinkwasserbesonnung" verwendet werden, ergaben spektrale Transmissionsgrade von  $T_{300\text{nm}} = 0\%$ ,  $T_{320\text{nm}} \sim 0\%$ ,  $T_{350\text{nm}} \sim 10\%$  und  $T_{400\text{nm}} \sim 70\%$ .

Gemäß dem Stand der Technik ist weiterhin bekannt, daß z. B. in Ländern des Nahen Ostens eingelegtes Gemüse — sehr häufig Gurken — in transparenten Behältern einige Stunden oder Tage, je nach NaCl-Gehalt des Wassers, dem Sonnenlicht ausgesetzt werden. Dadurch findet eine teilweise Abtötung von Schimmelpilzen und Hefen statt, die die Haltbarkeit der Lebensmittel erhöht. Nachteiligerweise besitzen auch die hierfür verwendeten herkömmlichen Materialien eine wesentlich zu geringe UV-Durchlässigkeit. Hoch UV-durchlässige Plastikmaterialien sind Spezialwerkstoffe, die wie hoch UV-durchlässige Spezialgläser sehr teuer sind. Außerdem sind sie entweder thermisch (Verformung bei intensiver Sonnenstrahlung), chemisch (gegenüber Reini-

gungsmitteln) und mechanisch instabil (nicht ritz- und abrasionsfest), verspröden unter UV-Einwirkung, sind hinsichtlich der hohen UV-Transmission nicht ausreichend solarisationsbeständig oder besitzen eine zu geringe Temperaturwechselfestigkeit.

Ein weiterer Nachteil aller bekannten zur Solarbehandlung von Trinkwasser oder zur artifiziiellen Bestrahlung verwendeten oder verwendbaren Materialien besteht darin, daß sie keine Eigenschaft besitzen, die die erneute Vermehrung der Bakterien nach der Exposition für eine bestimmte Zeit verhindert oder wenigstens hemmt. D.h., daß bakteriostatische Werkstoffe, die noch nach der Bestrahlung wirken, nicht bekannt sind.

Es ist weiterhin bekannt, daß vor allem wohldosierte UV-Strahlung in vieler Hinsicht gesundheitsfördernde Wirkungen hervorrufen kann. Sie kann sich positiv auf die Bildung von Vitamin D, die Hautpigmentierung (Bräunung), die Wundheilung, den Blutdruck, den Heilungsprozeß bei bestimmten Erkältungskrankheiten oder ganz allgemein positiv auf die körperliche Leistungsfähigkeit auswirken.

Neuerdings wird die UV-Strahlung als sogenannte "photodynamic therapy" (PDT) auch zur Behandlung bestimmter Karzinome angewendet. Die Therapie besteht darin, daß das kranke Gewebe relativ langwellig bestrahlt und vorher mit einem Hematoporphyrinderivat (HPD) "dotiert" wird, das als Absorber wirkt und vorrangig im UV-A-Bereich — mit einem Maximum bei ca. 370 nm — absorbiert. Die in diesem Wellenlängenbereich absorbierte Energie leitet den angestrebten Heilungsprozeß ein, so daß u. U. Skin Cancer, Superficial Bladder Cancer, Endobronchial Cancer, Head and Neck Cancer, Gynecological Malignancies und Gastrointestinal Cancer behandelt werden können /Grossweiner, Leonard I.; The Science of Phototherapy, 1994, CRC Press, Inc., Chapter 8, p.139 — 150/.

Die Aufgabe der Erfindung besteht in der Entwicklung UV-aktiver kostengünstiger Werkstoffe zur wirksamen Desinfektion von mit Mikroorganismen verunreinigten Medien und zur gesundheitsfördernden UV-A / UV-B- oder UV-A- Bestrahlung. Die Werkstoffe sollen sich einerseits aufgrund ihrer spezifischen UV-Durchlässigkeit besonders zur solaren Verbesserung der bakteriologischen Trinkwasserqualität in Entwicklungsländern eignen und andererseits zur gezielten Beeinflussung der durch natürliche oder artifiziielle Bestrahlung generierten gesundheitlichen und kosmetischen Effekte dienen.

Bei der Desinfektion von mit Mikroorganismen verunreinigten Medien besteht eine weitere wesentliche Aufgabe der Erfindung in der Bereitstellung UV-aktiver Werkstoffe, die während der Exposition so wirken, daß auch nach der Exposition noch ein bakteriostatischer Effekt beobachtet wird. Auf diese Weise soll z. B. solar aufbereitetes Trinkwasser kurzzeitig lagerfähig gemacht werden.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht bei der solaren Trinkwasseraufbereitung in der zusätzlichen Ausnutzung des Synergieeffektes: Wärme — kurzwellige Sonnenstrahlung.

Das Ziel der erfindungsgemäßen solaren Aufbereitung von Trinkwasser besteht in einer weitgehenden Reduzierung pathogener Mikroorganismen, vorrangig von Bakterien, zur Bekämpfung von vor allem Diarrhoe-krankheiten.

Die Aufgabe der Erfindung wurde mit den in den Patentansprüchen beschriebenen Werkstoffen und Anwendungen gelöst.

Es wurde gefunden,

— daß die Sonnenstrahlung eine wesentlich verstärkte bakterizide Wirkung hat, wenn mit der UV-A-Strahlung (315 — 380 nm) gleichzeitig UV-B-Strahlungsanteile des Sonnenspektrums (280 — 315 nm) zur Anwendung kommen. Das gleiche gilt hinsichtlich der Verstärkung der pilz- und hefeabtötenden Wirkung der Sonnenstrahlung. Überraschenderweise ist die Wirkung der kurzwelligsten terrestrischen Sonnenstrahlung im Bereich um 300 nm sehr groß, obwohl ihre Intensität sehr gering ist. D.h., daß man bei der solaren Trinkwasseraufbereitung Werkstoffe einsetzen muß, die zusätzlich zur hohen UV-A-Durchlässigkeit noch hohe UV-B-Durchlässigkeit besitzen. Es wurde experimentell ermittelt, daß die Abtötungsrate von *E. coli* schon drastisch gesteigert wird, wenn die UV-B-Durchlässigkeit des Wassergefäßes bei 300 nm um 40% — 50% erhöht wird.

— daß die erneute Bakterienvermehrung im aufbereiteten Trinkwasser im Zeitraum von etwa einem Tag ganz wesentlich reduziert wird, wenn man die Photoreaktivierungsprozesse der Bakterien unterbindet oder hemmt. Diese Inhibition der Reparaturmechanismen der Bakterien wird erreicht, wenn man die zur Photoreaktivierung erforderlichen Wellenlängenbereiche ermittelt und aus dem Strahlungsspektrum eliminiert. Durch die Elimination der photoreaktivierenden Wellenlängen während der Exposition wird außerdem die Bakterienabtötungsrate weiter erhöht. (Unter Photoreaktivierung wird in diesem Zusammenhang allgemein die durch Licht induzierte Reaktivierung von Mikroorganismen verstanden — unabhängig von den die Inaktivierung hervorrufenden Wellenlängen und Schadensmechanismen).

Es wurde experimentell nachgewiesen, daß UV-aktives, im VIS-Bereich eingefärbtes Glas die Abtötungsraten erhöht und die erneute Bakterienvermehrung nach der Exposition für ca. 24 Stunden stark reduziert und dadurch bessere Ergebnisse erzielt werden, als wenn man z. B. Quarzglas verwendet, das im gesamten terrestrischen Sonnenstrahlungsbereich mit ca. 92% höchste Durchlässigkeiten besitzt /Perkampus, H.H.; Encyclopedia of Spectroscopy, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995, p. 109 /.

Das auf diese Weise erfindungsgemäß aufbereitete Trinkwasser kann nach der nächtlichen Abkühlung am folgenden Tag noch mit wesentlich verbesserter Qualität getrunken werden.

— daß bei der Realisierung großer Abtötungsraten bei Bakterien die UV-Durchlässigkeit der erfindungsgemäßen Werkstoffe im Bereich 300 nm nur relativ hoch sein muß, wenn der Werkstoff im VIS-Bereich so eingefärbt ist, daß die Absorptionskante im UV-A / VIS Übergangsgebiet so verläuft, daß bei  $\lambda = 400$  nm nur noch eine Durchlässigkeit von < 60% realisiert wird.

Diese Beobachtung zeigt überraschenderweise, daß der kurzwellige VIS-Bereich die Abtötung der Bakterien nicht fördert, sondern hemmt.

Silikatgläser mit einer derartigen Absorption sind gemäß dem Stand der Technik nicht bekannt (DE-PS 36 43 421).

- 5 Die Kataloge von Glasherstellern belegen, daß solche UV-durchlässigen Silikatgläser nicht angeboten werden. Repräsentative Kataloge sind:

Optical Glass Filters: SCHOTT, 10081e 03952.5; Interferenzfilter und Spezialfilter: SCHOTT 10061d 08941.0; und Optische Filter: ORIEL GmbH, 5.87; Stock products catalog, Volume 5: OPTICAL COATING LABORATORY, INC., 1994.

- 10 Von der Firma SCHOTT z. B. wird allerdings mit dem Phosphatglas UG5 ein UV-durchlässiges Farbglas angeboten, das eine der Aufgabenstellung der Erfindung nahekommende Transmissionscharakteristik besitzt. Dieses Filterglas besitzt jedoch eine so geringe chemische Beständigkeit, daß es unveredelt bereits nach einigen Monaten Lagerung stark verwittert ist. Die Phosphatgläser besitzen zusätzlich allgemein die weiteren Nachteile, daß beim Schmelzen toxische Verbindungen verdampfen, daß sie kristallisationsinstabil und damit nur in

- 15 beschränkten Abmessungen zu fertigen und insgesamt nur sehr kostenaufwendig herzustellen sind. Dadurch, daß gefunden wurde, daß bei gefärbten UV-aktiven Gläsern im UV-Bereich um 300 nm bei hohen Abtötungsraten nur relativ geringe Durchlässigkeiten erforderlich sind, können zwei weitere wesentliche Vorteile wirksam werden. Sie bestehen darin, daß das Glas bei relativ geringer UV-B-Durchlässigkeit nicht oder nicht unzulässig stark solarisiert bzw. daß die Glasgemengekosten sinken, weil relativ große Mengen an UV-Absorbern im Glas enthalten sein dürfen. Diese UV-Absorber — repräsentiert durch das stets vorhandene Eisenoxid — werden durch die Glasrohstoffe und den Glasherstellungsprozeß eingebracht. Das heißt, daß ein Glas mit geringerer UV-Durchlässigkeit kostengünstiger und technologisch einfacher zu erschmelzen ist.

- 25 — daß das Einfärben des Werkstoffes durch die starke Absorption im VIS und teilweise Absorption im NIR eine Erwärmung des Wassers bewirkt, so daß eine synergetische Wirkung der UV-Strahlung mit der Wassertemperatur beobachtet werden konnte. Der Abtötungseffekt ist umso größer, je geringer die Wellenlänge der Sonnenstrahlung vor allem unter 320 nm und je höher die Wassertemperatur über 40°C ist.

- 30 — daß die Abtötungsraten durch zusätzliche Maßnahmen der Wärmeisolierung, des Wärmeaustausches, der Reflexion der UV-Strahlung (z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Beschichtung), der Anwendung von Photokatalysatoren (z. B.  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ) oder durch eine inhomogene Energieverteilung im Wasser gesteigert werden können.

- 35 — daß sich als UV-transparente, kostengünstige Werkstoffe Mehrkomponentengläser, besonders aber Kalknatronsilikatgläser und Alkalisilikatgläser, eignen. Sie sind als UV-aktive Gläser zu erschmelzen. Weitere Anforderungen wie Solarisationsbeständigkeit, hydrolytische Beständigkeit, mechanische und thermische Festigkeit, Temperaturwechselfestigkeit, einfache Verformbarkeit nach dem Schmelzen und problemloses Handling werden ebenfalls erfüllt.

- 40 — daß sich Kalknatronsilikatglas, z. B. handelsübliches Behälterglas oder AR-Glas bzw. Alkalisilikatglas, bei wirksamer Durchlässigkeit im Bereich 300/320—380/390 nm im VIS vorteilhaft mit bekannten Farbstoffen, besonders vorteilhaft aber mit ca. 0,3 — 2,0 Gew. % Nickeloxid einfärben läßt und daß die Absorptionskante im UV-A/VIS-Übergangsgebiet besonders günstig steil verläuft, wenn das Glas wenig  $\text{K}_2\text{O}$ , viel  $\text{Na}_2\text{O}$  bzw.  $\text{Li}_2\text{O}$  und relativ große Anteile von CaO und MgO enthält. Zur Verbesserung der UV-Durchlässigkeit im UV-B-Bereich können definierte Mengen von  $\text{B}_2\text{O}_3$  in das Glas eingeführt werden.

- 45 Zur Erhöhung der Solarisationsstabilität können zusätzlich definierte Mengen spezieller UV-Absorber wie Verbindungen von Zinn, Blei, Arsen, Antimon, Zr oder anderer seltener Erden verwendet werden.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß auch Halogenide — besonders Fluoride — die Solarisationsbeständigkeit des Glases verbessern.

- 50 — daß relativ große Eisenoxidgehalte im Glas durch reduzierendes Schmelzen mit speziellen zweiwertigen Organozinnverbindungen ohne nachteilige Nebenwirkungen zum großen Teil unwirksam gemacht werden können, da die, die UV-Durchlässigkeit störenden  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen, zu weniger störenden  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen reduziert werden.

- 55 — daß die Reduktion der dreiwertigen Eisenionen z. B. auch in Gegenwart von zweiwertigen Nickelionen mit speziellen Reduktionsmitteln möglich ist. Das ist überraschend, da die Redoxpotentiale von  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  bzw. von  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0$  in z. B. Kalknatronsilikatgläsern mit 0,47 bzw. 0,43 sehr ähnlich sind (Schreiber, H.D.; JNCS, 1985, 71, (1—3) 59—67).

Die angestrebte  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionenreduktion kann in Gegenwart der  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen jedoch ebenfalls nur unter Verwendung von zweiwertigen Organozinnverbindungen realisiert werden.

- 60 Durch diese erfindungsgemäße Lösung ist es möglich, durch reduzierendes Schmelzen mit den speziellen Reduktionsmitteln auch Gläser mit großen Eisenoxidgehalten und z. B. Nickeloxidzusätzen mit wirksamer UV-Durchlässigkeit im Bereich 300/320—380/390 nm herzustellen. Das jedoch ist eine Voraussetzung für eine besonders kostengünstige Glasherstellung. Vorteilhaft ist weiterhin, daß die über die zweiwertigen Organozinnverbindungen eingebrachten und stabilisierten  $\text{Sn}^{2+}$ -Ionen mehr als andere Zinnionen als Stabilisatoren für die

- 65 Solarisationsbeständigkeit wirken. Die Solarisationsbeständigkeit kann in bestimmten Grenzen auch unabhängig vom bewußten erfindungsgemäßen reduzierenden Schmelzen durch den Zusatz definierter Mengen von  $\text{Sn}^{2+}$  oder  $\text{Sn}^{4+}$ -Verbindungen, bzw. anderer UV-Absorber verbessert werden. Das erreicht man dadurch, daß die Absorptionskante im Bereich

300 nm so gestaltet wird, daß die Transmission nicht extrem groß ist. Es wurde die Erfahrung gemacht, daß bei relativ geringen Transmissionswerten im Bereich um 300 nm keine Solarisation mehr auftritt.

Bei Verwendung von zweiwertigen Organozinnverbindungen wurde außerdem beobachtet, daß die Schmelze mit Edelmetallen wie Platin oder Platinlegierungen in Kontakt kommen kann, ohne daß wie sonst beim reduzierenden Schmelzen Korrosionserscheinungen auftreten, die zur Zerstörung der Edelmetallvorrichtungen oder zur Minderung der UV-Transmission durch z. B. ionogen gelöstes Platin führen.

— daß UV-aktives Glas mit einer NiO-Färbung im VIS hinsichtlich der Transmissionscharakteristik im UV-Bereich so gestaltet werden kann, daß nur die UV-A-Strahlung oder die UV-A-Strahlung und gleichzeitig begrenzte Anteile der UV-B-Strahlung transmittiert werden.

Für den ersten Fall, daß das Glas ausschließlich für die UV-A-Strahlung (315 nm bis 380 nm) und geringe Anteile der Strahlung des VIS-Bereiches durchlässig ist, werden z. B. folgende verbesserte Anwendungen möglich:

\* Intensive Hautpigmentierung ohne die Gefahr negativer Nebenwirkungen wie die Erythemerzeugung (die spektrale Empfindlichkeit für Erythem endet langwellig bei ca. 315 nm) oder das Entstehen einer Bindehautentzündung (die spektrale Empfindlichkeit der Conjunctivitis endet langwellig bei ca. 315–320 nm). Die intensive und problemlose Bräunung wird erreicht, weil die Kurve der spektralen Empfindlichkeit der direkten Pigmentierung fast deckungsgleich mit der Transmissionskurve des erfindungsgemäßen UV-A-aktiven Glases ist.

Diese Übereinstimmung macht es außerdem möglich, für die der Bräunung dienenden Bestrahlungsgeräte Strahlungsquellen mit geringerer Gesamtleistungsaufnahme, höherer UV-B-Bestrahlungsstärke und höherer UV-B-Strahlungsleistung einzusetzen.

\* Möglichkeit der effektiveren UV-Bestrahlung bei der UV-Photochemotherapie, bei der der Behandlung mit photosensibilisierten Psoralenen eine UV-A-Bestrahlung folgt, die nicht durch UV-B-Strahlungsanteile gestört werden darf /ecomod; Handbuch für Beleuchtung; Hrsg. Schweizerische Lichttechnische Gesellschaft, 5. Auflage, 1992, S. 26/.

Für den zweiten Fall, daß das Glas für die UV-A-Strahlung und gleichzeitig für begrenzte Anteile der UV-B-Strahlung durchlässig ist, werden z. B. folgende neue bzw. verbesserte Anwendungen vorgeschlagen:

\* Einsatz des Glases in artifiziellen Strahlern — z. B. mit Emissionen im Bereich 300–400 nm zur Desinfektion von Mikroorganismen. Hierbei können Strahler mit erhöhten Wirkungsgraden und erstmalig mit bakteriostatischer Wirkung zur Anwendung kommen.

\* Möglichkeit zur Erhöhung der wirksamen Bestrahlungsdosis bei der photodynamic therapy (PDT), da die Absorptionskurve z. B. des Hematoporphyrinderivates Photofrin etwa der Transmissionskurve des Glases entspricht. Dadurch werden Nebenwirkungen eliminiert, die sonst von den vom Photofrin nicht absorbierten Strahlungsanteilen verursacht werden können.

— daß UV-B / UV-C-aktives Glas, z. B. Quarzglas, das Wellenlängen des UV-A / VIS-Bereiches nicht transmittiert, z. B. durch Aufbringen reflektierender Schichten, sehr große Abtötungsraten bei Mikroorganismen ermöglicht und das erneute Bakterienwachstum nach der Exposition stark hemmt.

#### Ausführungsbeispiele

##### Ausführungsbeispiel 1

Es wurden Kalknatrongläser der angegebenen Behälterglaszusammensetzung (in Gew.-%) mit einem Eisenoxidgehalt von 0,015 Gew.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und einem NiO-Farbzusatz von 1,0 Gew.% erschmolzen.

#### Glas 1

	Oxidgehalt	Rohstoffe	
SiO	72,0	SiO <sub>2</sub>	55
Al <sub>2</sub> O	1,5	Al(OH) <sub>3</sub>	
CaO	9,0	CaCO <sub>3</sub>	
MgO	2,0	MgCO <sub>3</sub>	
Na <sub>2</sub> O	14,5	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	60
K <sub>2</sub> O	0,5	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
NiO	1,0	NiO	
	<hr/> 100,5		65

Die Glaszusammensetzung entspricht ohne NiO zeitgemäßem europäischen Pressglas/Smrcek, S.: Glastechn. Ber. 65, (1992) Nr. 7, S. 198/.

Das Glas wurde zuerst ohne Reduktionsmittelzusatz und danach mit einem Zusatz von 0,08 Gew.%  $\text{Sn}^{2+}$  erschmolzen. Die Transmissionskurven waren im UV etwa glockenförmig, mit hoher Durchlässigkeit im Bereich 300/320–390 nm, ausgebildet.

Die Durchlässigkeit bei 400 nm und 1 mm Schichtdicke betrug in beiden Fällen ca 50%. Die Durchlässigkeit bei 300 nm betrug bei der Schmelze ohne den Reduktionsmittelzusatz ca. 45% und mit  $\text{Sn}^{2+}$ -Zusatz 65%.

#### Ausführungsbeispiele 2 und 3

	Glas 2	Glas 3
	Kalknatronsilikatglas	Alkalisilikatglas
	Oxidgehalt	Oxidgehalt
	Gew.-%	Gew.-%
	SiO <sub>2</sub>	65
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
	CaO	-
	MgO	-
	Na <sub>2</sub> O	12
	K <sub>2</sub> O	6
	BaO	2
	ZnO	1
	PbO	4
	SnO/SnO <sub>2</sub>	1
	NiO	1
	100	100

Beide Gläser wurden unter Verwendung folgender Rohstoffe erschmolzen: Yota (SiO<sub>2</sub>), H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>-basisch, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, ZnO, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,  $\text{Sn}^{2+}$  (Glas 2), SnO<sub>2</sub> (Glas 3) und NiO. Für die Herstellung der Gläser wurden folgende Schmelztemperaturen gewählt: Einschmelzen bei ca. 1350°C, Läutierung bei ca. 1450°C und Guß bei ca. 1300°C. Die Schmelzen wurden in einem herkömmlichen, elektrisch beheizten Laborschmelzofen im Zeitraum von ca. 6 Stunden durchgeführt.

Die Messung der spektralen Transmission im UV-Bereich vor und nach der Bestrahlung nach einem vorgegebenen artifiziellen Bestrahlungsregime ergab keine signifikanten Unterschiede.

#### Patentansprüche

1. Farblose oder gefärbte UV-aktive Werkstoffe zur Desinfektion von Mikroorganismen und Konservierung von Lebensmitteln oder zur gesundheitsfördernden bzw. therapeutischen selektiven UV- Bestrahlung, vorrangig zur drastischen Keimreduzierung von Mikroorganismen im Trinkwasser in Ländern hoher Sonnenstrahlungsintensität dadurch gekennzeichnet, daß sie neben UV-Stabilität, thermischer und mechanischer Beständigkeit, chemischer Resistenz, Temperaturwechselfestigkeit und kostengünstigen Herstellungseigenschaften entweder wirksam hohe Durchlässigkeiten im UV, vorrangig ab größer ca. 300 nm, im VIS und IR bis ca. 2,5 µm oder nur relativ hohe Durchlässigkeiten im UV, vorrangig ab größer ca. 300 nm bei gleichzeitig geringen Durchlässigkeiten im VIS und IR bis ca. 2,5 µm oder hohe bzw. nur relativ hohe Durchlässigkeiten im UV-B / UV-C bei gleichzeitig geringer Durchlässigkeit im UV-A, VIS und IR besitzen.
2. Werkstoffe nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß sie durch eine der folgenden komplexen Lichttransmissionseigenschaft charakterisiert sind:

a.) Durchlässigkeiten für farblose Werkstoffe für 1mm Schichtdicke:

$T_{300\text{ nm}} > 40\%$ ,  $T_{320\text{ nm}} > 70\%$  und  $T_{350\text{ nm bis } 25\text{ µm}} > 90\%$

b.) Durchlässigkeiten für gefärbte Werkstoffe für 1mm Schichtdicke:

$-T_{340\text{ nm bis } 380\text{ nm}} > 70\%$ ,  $T_{400\text{ nm}} < 60\%$  und  $T_{450\text{ nm}} < 10\%$  oder  $-T_{180\text{ nm bis } 315\text{ nm}} > 70\%$ ,

$T_{320\text{ nm bis } 380\text{ nm}} < 70\%$ ,  $T_{400\text{ nm bis } 450\text{ nm}} < 20\%$  und  $T_{500\text{ nm bis } 5\text{ µm}} < 70\%$ .

3. Werkstoffe nach Anspruch 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, daß sie aus Silikatglas, vorrangig aus Kalknatronsilikatglas oder Alkalisilikatglas bestehen, das durch folgende Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis gekennzeichnet ist:

## Kalknatronsilikatglas

SiO <sub>2</sub>	65—75	
Li <sub>2</sub> O	0—5	
Na <sub>2</sub> O	10—20	5
K <sub>2</sub> O	0—5	
CaO	5—15	
MgO	0—7	
BaO	0—5	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0—5	10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0—5	
PbO	0—5	
SnO/SnO <sub>2</sub>	0—5	
NiO	0—2	15
Halogenide	0—2	
Sonstige Komponenten	0—3	

## Alkalisilikatglas

SiO <sub>2</sub>	50—70	
Li <sub>2</sub> O	0—5	
Na <sub>2</sub> O	5—20	25
K <sub>2</sub> O	0—10	
RO	0—10 (RO = MgO, CaO, BaO)	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0—20	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0—5	
ZnO	0—10	30
PbO	0—5	
SnO/SnO <sub>2</sub>	0—5	
NiO	0—2	
Halogenide	0—2	
Sonstige Komponenten	0—3	35

4. Verwendung UV-aktiver, UV-strahlungsstabiler, thermisch und mechanisch beständiger, chemisch resistenter, temperaturwechselbeständiger und kostengünstig herstellbarer Werkstoffe mit wirksam hohen Durchlässigkeiten im UV ab größer ca. 300 nm, im VIS und IR bis ca. 2,5 µm oder nur hohen Durchlässigkeiten im UV-A bei gleichzeitig geringen Durchlässigkeiten im VIS und NIR als Behälter und/oder Rohre und/oder Abdeckelement zur Desinfektion von Mikroorganismen und Konservierung von Lebensmitteln oder zur gesundheitsfördernden bzw. therapeutischen selektiven UV-Bestrahlung, vorrangig zur Verwendung zur drastischen solaren Keimreduzierung von Mikroorganismen in Ländern mit hoher Sonnenstrahlungsintensität. 40

5. Verwendung nach Anspruch 4 dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten Werkstoffe aus farblosen oder gefärbten UV-aktiven Silikatgläsern bestehen, die in Anspruch 3 definiert sind. 45

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten Werkstoffe in Desinfektionsanlagen eingesetzt werden, die durch eines oder mehrere der folgenden Merkmale charakterisiert sind: 50

- a.) Vorrichtungen zur zusätzlichen Erzeugung von erhöhten Temperaturen in den zu desinfizierenden Medien.
- b.) Vorrichtungen zur inhomogenen Energieverteilung der elektromagnetischen Strahlung in den zu desinfizierenden Medien.
- c.) Vorrichtungen zur Reflexion der elektromagnetischen Strahlung in den zu desinfizierenden Medien. 55
- d.) Vorrichtungen zur photokatalytischen Desinfektion.

60

65

- Leerseite -